



① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-49246

⑬公開日 昭50.(1975) 5. 1

⑭特願昭 48-98212

⑮出願日 昭49.(1973) 9. 3

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号 6417 43

6417 43 6518 4A

6417 43

⑫日本分類

16 C61

16 C611.1

16 C613

13(9)42

⑬ Int. Cl²

C07C 69/82

C07C 67/05

B01J 31/04

B01J 31/12

昭和48年9月8日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

芳香族カルボン酸アルキルエステルの製造法

2. 発明者

愛媛県松山市南吉田町2750の1 藤井隆雄 (ほか1名)

3. 特許出願人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
アイシン
電機株式会社
代表者 大 塚 晋 三

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)
特許人株式会社内
(7726)弁護士 前田 純博
連絡先(506)4481 高山 勇

5. 添付書類の目録

(1) 明細書 1 通 特許庁
(2) 委任状 1 通 48.9.5

明 細 書

1. 発明の名称

芳香族カルボン酸アルキルエステルの製造法

2. 特許請求の範囲

少なくとも1個のメチル基を有する芳香族化合物および/またはその酸化誘導体を、低級脂肪族アルコールの存在下、液相で分子状態含有ガスと接触反応せしめて直接芳香族カルボン酸アルキルエステルを製造する方法において該接触反応を

(a) ハロゲンまたはハロゲン化合物の実質的非存在下、

(b) 液状反応混合物中において可溶性のニッケル化合物およびマンガン化合物の存在下、かつ

(c) 140〜350℃の範囲の温度で

行うことを特徴とする芳香族カルボン酸アルキルエステルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、少なくとも1個のメチル基を有す

る芳香族化合物から直接芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造する方法に関する。

更に詳細に説明すると、前記芳香族化合物を低級脂肪族アルコールの存在下液相で分子状態含有ガスと接触させて直接芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造する方法に関する。

芳香族カルボン酸アルキルエステル、特にテレフタル酸ジメチル(以下DMTと記す)は繊維およびフィルム等可能なポリエステル製の原料として有用な化合物であり、工業的に極めて大量に製造されている。

従来芳香族カルボン酸アルキルエステルを製造する工業的方法としてはメチル基の置き、脂肪族(もしくはその酸化中間体)側基を有する芳香族化合物を酸または分子状態含有ガスを用いて酸化し、芳香族カルボン酸を一旦生成せしめ、次いでこれをメタノールの如き低級脂肪族アルコールと反応させてエステル化し芳香族カルボン酸アルキルエステルとする方法がとられてきた。

芳香族カルボン酸アルキルエステルが、メチル基を有する芳香族化合物と低級脂肪族アルコールから直接製造できるならば、工業的に極めて有利であることは明らかである。

一方、メチル基を有する芳香族化合物から直接対応する芳香族カルボン酸アルキルエステルを得る方法について既にいくつかの提案がなされているがいずれも工業的に有利な方法とはいえない。

例えば米国特許第3047612号明細書には、ポリアルキル置換芳香族炭化水素を、メタノールの存在下で多価金属を触媒とし分子状酸素またはガスと接触せしめて一段で芳香族ポリカルボン酸のメタルエステルを製造する方法が提案されている。この方法は促進剤として実質上臭素化合物を使用するため、装置の腐蝕が激しく、またそれを回収するにはタタン等の高価な材質の装置を必要とし、また臭素化合物に基づく副生成物が多量生成し、目的とする芳香族ポリカルボン酸のメタルエステルは著しく着色して

族カルボン酸エステルへの選択率が低く、また例えばアルコールとしてメタノールを用いた割合でメタノールが酸化分解されて炭酸ガス、一酸化炭素、ホルムアルデヒド、酸、酸メタル等を多量に生成するためメタノールの損失が著しいことが分つた。

本発明の第一の目的は、少なくとも1個のメチル基を有する芳香族化合物から、前記公知方法の欠点のない方法で直接対応する芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造しうる方法を提供することにある。

本発明の第二の目的は、臭素化合物を使用しないで該芳香族化合物から直接芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造しうる方法を提供することにある。

本発明の第三の目的は、低選択率で且つ低級脂肪族アルコールの酸化や分解を少なくして芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造しうる方法を提供することにある。

本発明の他の目的は以下の説明から明らか

である。

一方米国特許第2879289号明細書には、アルキルベンゼンを低級脂肪族アルコールの存在下分子状酸素含有ガスで酸化し、一段でベンゼンカルボン酸のアルキルエステルを製造する方法が提案され、この方法は特に臭素化合物を使用していないという点において、前記提案方法よりも優れている。

この米国特許第2879289号明細書には触媒を必要としないか、触媒を使用する場合に、コバルト、マンガン、セリウム、バナジウム、鉬、クロム、鉄等の化合物が用いられることが記載されている。

しかし実施例を含めて明細書に於てコバルト化合物単独が良好な触媒として専ら使用されることか示されている。

しかし本発明者の研究によれば、コバルト化合物単独で使用する的方法では、高沸点ターピ状物質等の多種類の副生成物が大量に生成するためメチル置換芳香族化合物から対応する芳香

なるであろう。

本発明によれば、前記した本発明の目的は、少なくとも1個のメチル基を有する芳香族化合物を、低級脂肪族アルコールの存在下、液相で分子状酸素含有ガスと接触反応せしめて直接芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造する方法において、該接触反応を

(a)ハロゲンまたはハロゲン化合物の実質的非存在下、

(b)液状反応混合物中において可溶性のニッケル化合物およびマンガン化合物の存在下、かつ

(c)140〜350℃の範囲の温度で行うことにより達成される。

従来、酸化およびエステル化を同時に行つてメチル置換芳香族化合物から直接芳香族カルボン酸アルキルエステルを得る際に用いる触媒として、実際に有効であると認識されていたのはコバルト化合物、マンガン化合物であつて例えば米国特許第2879289号明細書、同第3047612号明細書)、他の金属化合物を触媒

として用いて、有利に芳香族カルボン酸アルキルエステルを得た報告は見当らない。

すなわち、従来は、分子状態の含有ガスによる芳香族脂肪族の相互酸化の際に有利に用いられる金属化合物触媒が、そのまま、直接、芳香族カルボン酸アルキルエステルを得る方法においても有利に用いられると考えられていた。

しかし、このような酸化およびエステル化を同時に行う場合には満足なエステル化反応速度を得るために、通常の酸化反応温度よりも比較的高い反応温度を通過する必要がある。

この結果、出発原料であるメタル置換芳香族化合物あるいは脂肪族アルコールから芳香族カルボン酸アルキルエステルへの選択率が著しく低下し、工業的に満足な方法とはいえなかつた。

本発明者らは上記の選択率を改善するため、触媒について鋭意研究を進めたところ、驚くべきことに、ニッケル化合物およびマンガン化合物の両者を組合せて使用した場合、各々を単独で用いた場合よりもまたコバルト化合物を単独

で用いた場合よりも上記の選択率が向上するのみならず、目的物質の生成速度が向上するという事実を見出し、本発明に到達した。

かかる本発明によれば、高沸点ターボ状物質の副生成物の生成を免れつつメタル芳香族化合物の損失および

低級脂肪族アルコールの酸化や分解を免れつつ損失が著しく少なくなるので、使用したメタル芳香族化合物を単独した芳香族カルボン酸アルキルエステルの収率および使用した低級脂肪族アルコールを単独したエステル収率は前記金属触媒単独のいずれよりも極めて大きくなる。

本発明において、出発原料である芳香族化合物は、少なくとも1種のメタル基を有しているものであればよく、その具体例を挙げると、例えば、トルエン、ローキシレン、P-キシレン、メシチレン、 α -又は β -トルイルメ、 α -又は β -ニトルアルデヒド、 α -又は β -ニトルイル酸のアルキルエステル、モノメタルナフタリン、

ジメタルナフタリン等が好適である。勿論本発明においては順記メタル基を有する芳香族化合物は1種のみならず2種以上を混合して用いることもできる。就中本発明はP-キシレンを使用し、DMTの如きジアルキルテフタレートの場合に有利に適用される。

本発明において、触媒としてニッケル化合物およびマンガン化合物を使用し、140~350℃、好適には170~300℃の範囲の温度で、充分高い反応速度で高選択率で芳香族カルボン酸メチルエステルを製造することかできる。

反応温度が140℃よりも低くなるとエステル生成速度が著しく低下するので実用的でない。一方反応温度が350℃を超えると選択率が低下し、メタル基を有する芳香族化合物およびメタノールの如き低級脂肪族アルコールのロスが極めて大きくなるので好ましくない。本発明においてはニッケル化合物およびマンガン化合物を組合せて触媒として使用されるが、その割合は、これらを、それぞれニッケル金属

およびマンガン金属として換算して、ニッケル対マンガンが重量比で9.5:5~0.5:99.5、好ましくは90:10~2:98の組成とするのが望ましい。

その理由は、ニッケル金属およびマンガン金属に換算した場合のニッケル対マンガン重量比が90:10より就中9.5:5より大きくなつた場合、あるいは該重量比が2:98より就中0.5:99.5より小さくなつた場合、反応の選択率が著しく低下し、目的物の生成速度も低下して実用的でなくなるからである。

本発明で用いるニッケル化合物およびマンガン化合物としては反応混合物に可溶性のものか好ましいか、難溶性ないし不溶性のものであつても反応混合物中で可溶性の化合物に酸化するものであれば同様に使用できる。

本発明で用いるニッケル化合物およびマンガン化合物としては例えば次のようなものがある。1) 例えは酢酸、酢酸、プロピオン酸、 α -酸、ステアリン酸、パルチミン酸の如き脂肪族カル

ボン酸のニッケルまたはマンガン塩。

(12) 例えば安息香酸、トルイル酸の如き芳香族カルボン酸のニッケルまたはマンガン塩。

(13) 例えばナフテン酸の如き脂環族カルボン酸のニッケルまたはマンガン塩。

(14) ニッケルまたはマンガンのアセチルアセトナート、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテートの如き酯塩。

(15) ニッケルまたはマンガンの炭酸塩、酸化物、水酸化物の如き各種無機化合物。

これらの化合物のうち好ましいのはニッケルおよびマンガンの酢酸塩、安息香酸塩、トルイル酸塩、ナフテン酸塩であり、これらはいずれも入手が容易であつて、しかも反応混合物に対する溶解性が良好である。

本発明において使用される低級脂肪族アルコールとしては、好ましくは例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ローブタノールの如き炭素数1~4のアルコールが好適であり、最も好ましいのはメタノールである。

また本発明は、従来アルキル置換芳香族化合物の酸化反応に使用される酢酸の如き脂肪族モノカルボン酸系媒は使用しないし、また不必要である。

本発明の反応は回分式または連続式のいずれの方法によつても実施することかできる。

本発明方法により得られた反応生成物中には目的生成物以外に未反応原料、中間生成物、副生成物が含まれている。したがつて反応生成物は蒸留等の従来公知の方法で分離して未反応原料および中間生成物を反応工程に戻すのが好ましい。

一方反応生成物から分離された目的物質であるエステルは必要ならば再結晶、蒸留等の方法でさらに精製される。

以下実施例を掲げて本発明方法を詳述する。

該アルコールを液状もしくはガス状で、好ましくは液状で反応系中へ供給しながら反応を実施するのが工業的に有利である。

本発明に使用する酸化剤としての分子状酸素含有ガスとしては純酸素、酸素濃度を高めた空気、反応排ガスで希釈した空気、あるいは例えば反応ガス、窒素の如き不活性ガスで希釈した空気、あるいは例えば反応ガス、窒素の如き不活性ガスと酸素の混合ガスなどが使用されるがこれらのうち空気が最も経済的で好ましい。これらのガスは液状反応混合物に吹込むなどの方法により、反応混合物と接触させる。好ましい比力条件は、配した温度によつて左右されるが通常1~200度/分0秒に2~60度/分0の範囲が適当である。

かくして本発明は、無機化合物を実質的に使用しないで高選択率で芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造することが出来、使用する低級脂肪族アルコールの損失も極めて少くなるという優れた利点がある。

実施例A

排ガス緩衝器、排ガス吸収瓶、攪拌機、ガス吹込口および薬液注入口を備えた容量500ccのテフロン製オートクレーブにパラキシレン(以下PXと記す。)200g、パラトルイル酸(以下PTAと記す。)5gおよび下記表-1に示す量のM1およびMnを含む酢酸ニッケルおよび酢酸マンガンを含む、温度220℃、圧力20kg/cm²で高速攪拌しながら、出口の流量が2000cc/minとなるように空気を吹込んだ。吸収瓶が初まった後にメタノールおよびPXの混合液(容量比4:1)を100cc/hrの速度で注入した。反応期間中(4時間)これらの条件を維持した。排ガス緩衝器で緩衝しなかつた緩衝性ガスは排ガス吸収瓶に通し、M、N-ジメチルホルムアミドに溶解させて捕集した。

反応終了後、冷却して生成物を取出し、生成物および緩衝液の重量および組成を測定し、また排ガス吸収液の組成も測定し、下記式〔I〕および〔II〕によりそれぞれPXを基準にした有効生

表 - 1

実験番号	触媒添加量		PXを基準に	メタノールを基	DMT生成速度 ($\mu\text{mol}/\text{gr}$)
	Mn (mgr)	Mn (mgr)	した有効生成 物収率(%)	準にした有効生 成物収率(%)	
A-1 (比較例)	112	0	59.2	37.6	30.9
A-2 (実施例)	84	28	82.0	64.2	64.1
A-3 (実施例)	56	56	92.4	73.3	67.2
A-4 (実施例)	28	84	85.1	58.3	59.3
A-5 (比較例)	0	112	73.8	58.6	53.2
A-6 (比較例)	0	0	69.0	43.4	58.9

成物 (DMT およびさらに酸化、エステル化することにより DMT に変換し得る中間体) 収率およびメタノールを基準にした有効生成物 (DMT さらに酸化、エステル化することにより DMT に変換し得るエステル中間体) 収率を求めた。

PX を基準にした有効生成物収率 -

$$\frac{\text{DMT および、さらに酸化、エステル化することにより DMT に変換し得る中間体} (\mu\text{mol})}{\text{PX 消費量} (\mu\text{mol})} \times 100 \dots \text{①}$$

メタノールを基準にした有効生成物収率 -

$$\frac{\text{DMT および、さらに酸化、エステル化することにより DMT に変換し得る中間体に含まれているカルボキシ基の総数 (相当量)}}{\text{メタノール消費量} (\mu\text{mol})} \times 100 \dots \text{②}$$

また、生成物中の DMT 量 (μmol) を反応時間で割り DMT の生成速度を求めた。

結果を表 - 1 に示した。

表中裏印の実験では触媒として、酢酸コバルトを金属コバルトに換算して 112 mgr 使用した。

実施例 B

実施例 A の場合と同じオートクレーブを用いて、同様な操作により実験を行なった。但し、仕込は PX 200 g, PTA 5 g および下記表 - 2 に示

表 - 2

実験番号	触媒添加量			PXを基準に	メタノールを基	DMT生成速度 ($\mu\text{mol}/\text{hr}$)
	Mn (mgr)	Mn (mgr)	Oo (mgr)	した有効生成物収率(%)	準にした有効生成物収率(%)	
B-1 (比較例)	112	0	0	69.4	39.5	22.2
B-2 (実施例)	84	28	0	87.2	67.5	42.2
B-3 (実施例)	56	56	0	92.1	73.7	50.3
B-4 (実施例)	28	84	0	83.2	63.6	47.0
B-5 (比較例)	0	112	0	75.0	40.3	41.7
B-6 (比較例)	0	0	112	73.3	46.5	31.0

実施例 C

実施例 A の場合と同じオートクレーブを用いて、同様な操作により実験を行なった。但し、仕込は PX 200 g, PTA 5 g および下記表 - 3 に示す量の Mn 及び Mn を含む酢酸ニッケル及び酢酸マンガンであり、反応温度: 180°C, 圧力:

す量の Mn, Mn または Oo を含む酢酸ニッケル、酢酸マンガンまたは酢酸コバルトであり、反応温度: 200°C, 圧力: 15 kg/cm², 空気出口流量: 1800 cc/min, メタノールおよび PX の混合液 (容重比 4:1) フィード: 80 ml/hr, 反応時間: 4 hr とした。

また、各収率、DMT 生成速度の計算も実施例 A の場合と同様にして算出した。

10 kg/cm², 空気出口流量: 1500 cc/min,
メタノールおよびPXの混合液(容量比4:1)
フィード: 50 ml/hr, 反応時間: 4 hr とした。

また、各収率、DMT生成速度の計算も実施例
Aの場合と同様にして算出した。

表 - 3

実験番号	触媒添加量		PXを基準に した有効生成 物収率(%)	メタノールを 基準にした有 効生成物収率 (%)	DMT 生成速度 (mmol/hr)
	Bi (mg)	Mn (mg)			
0-1 (実施例)	50	50	88.6	67.7	28.5

特許出願人 帝人ヘーキユレス株式会社
代理人 弁理士 前 国 純 博

手 続 補 正 書

昭和49年8月15日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願昭 48 - 98212 号

2. 発明の名称

芳香族カルボン酸アルキルエステルの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
帝人ヘーキユレス株式会社

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯 野 ビ ル)
帝 人 株 式 会 社 内
(7726) 弁理士 前 田 純 博
連絡先(506)4481 高山 勇

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

特許庁
49.8.15

4. 前記以外の発明者

ツヤシミナミヨシダニウ
愛媛県松山市南宮田町2750の1 ナミ エ コウ シ
浪 江 浩 志

- (1) 明細書第2頁第9行の「フィルム成可能」を「フィルム形成可能」と訂正する。
- (2) 同第2頁第16行の「一旦」を「一旦」と訂正する。
- (3) 同第4頁第7行の「してない」を「しない」と訂正する。
- (4) 同第7頁第8行の「このような」を「このように」と訂正する。
- (5) 同第9頁第11行の「メチル」を「アルキル」と訂正する。
- (6) 同第10頁第3行の「90.10」を「90:10」と訂正する。
- (7) 同第14頁第1行から第19頁表-3迄を削除し、代りに下記文章を挿入する。

但し、以下の実施例は決して本発明を制限するものではない。

なお、以下に示す実施例中の「PX」を基準にした有効生成物収率、及び「メタノール」を基準にした有効生成物収率は下記式に示した式〔1〕及び〔2〕に従って算出した値である。

$$PX \text{ を基準にした有効生成物収率} = \frac{DMT \text{ および、さらに酸化、エステル化することにより } DMT \text{ に変換し得る中間体 (mmol)}}{PX \text{ 消費量 (mmol)}} \times 100 \cdots (I)$$

$$\text{メタノールを基準にした有効生成物収率} = \frac{DMT \text{ および、さらに酸化、エステル化することにより } DMT \text{ に変換し得る中間体に含まれているカルボメトキシ基の数 (mmol)}}{\text{メタノール消費量 (mmol)}} \times 100 \cdots (II)$$

実施例 A

排ガス凝縮器、排ガス吸収瓶、攪拌機、ガス吹込口および薬液注入口を備えた容量 500 cc のチタン製オートクレーブにパラキシレン（以下 PX と記す。）200 g、パラトルイル酸（以下 PTA と記す。）5 g および下記表-1 に示す量の Ni および Mn を含む酢酸ニッケルおよび酢酸マンガンを仕込み（触媒の合計濃度は 546 ppm となる）、温度 220℃、圧力 20 kg/cm² G で高速攪拌しながら、出口の流量が 2000 cc/min となるように空気を吹込んだ。酸素

吸収が始まった後にメタノールおよび PX の混合液（容量比 4 : 1）を 100 ml/hr の速度で注入した。反応期間中（4 時間）これらの条件を維持した。排ガス凝縮器で凝縮しなかつた凝縮性ガスは排ガス吸収瓶に通し、N,N-ジメチルホルムアミドに溶解させて捕集した。

反応終了後、冷却して生成物を取り出し、生成物および凝縮液の重量および組成を測定し、また排ガス吸収液の組成も測定し、前記式 (I) および (II) によりそれぞれ PX を基準にした有効生成物収率およびメタノールを基準にした有効生成物収率を求めた。なお、PX を基準にした有効生成物としては、下記の化合物を測定し、収率の算出に用いた。

P-トルアルデヒド、P-トルイル酸およびそのメチルエステル、4-カルボキシベンツアルデヒドおよびそのメチルエステル、テレフタル酸およびそのモノーおよび

ジ-メチルエステル、 $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-R'$ （但し、R, R' : CH₃, COOH, COOCH₃）

また、メタノールを基準にした有効生成物としては、上記の化合物のうちカルボメトキシ基を含むものとした。

また反応混合物中の DMT 量 (mmol) を反応時間で割り DMT の生成速度を求めた。その結果を表-1 に示した。

表 - 1

実験番号	触媒添加		Mn : Ni 重量比	PX を基準にした有効生成物収率 (%)		DMT 生成速度 (mmol/gr)
	Mn (mgr)	Ni (mgr)		DMT を基準にした有効生成物収率 (%)	メタノールを基準にした有効生成物収率 (%)	
A-1 (比較例)	0	112	0:100	59.2	37.6	30.9
A-2 (実施例)	28	84	25:75	82.0	64.2	64.1
A-3 (実施例)	56	56	50:50	92.4	73.3	67.2
A-4 (実施例)	84	28	75:25	85.1	58.3	59.3
A-5 (比較例)	112	0	100:0	73.8	38.6	53.2
A-6 (比較例)	0	0	—	69.0	43.4	38.9

表中※印の (A-6) の実験では触媒として、酢酸コバルトを単独で金属コバルトに換算して 112 mgr 使用した。

実施例 B

実施例 A の場合と同じオートクレーブを用いて、同様な操作により実験を行なった。但し、仕込は PX 200 g、PTA 5 g および下記表-2 に示す量の Mn, Ni または Co を含む酢酸マンガンを、酢酸ニッケルまたは酢酸コバルトであり（触媒の合計濃度は 546 ppm となる。）、反応温度：200℃、圧力：15 kg/cm² G、空気出口流量：180 /min、メタノールおよび PX の混合液（容量比 4 : 1）供給速度：80 ml/hr 反応時：4 hr とした。その結果を表-2 に示した。

表 - 2

実験番号	触媒添加量			Mn : Ni 重量比	PXを基準に した有効 生成物収率 (%)	メタノールを基準に した有効 生成物収率 (%)	DMT生成 速度 (mmol/hr)
	Mn (mgr)	Ni (mgr)	Co (mgr)				
B-1 (比較例)	0	112	0	0:100	69.4	39.5	222
B-2 (実施例)	28	84	0	25:75	87.2	67.5	422
B-3 (実施例)	56	56	0	50:50	92.1	73.7	503
B-4 (実施例)	84	28	0	75:25	83.2	63.6	470
B-5 (比較例)	112	0	0	100:0	75.0	40.3	417
B-6 (比較例)	0	0	112	—	73.3	46.5	310

実施例 C

実施例 A の場合と同じオートクレープを用いて、同様な操作により実験を行なった。但し、仕込量は PX 200 g, PT 15 g および下記表-3 に示す量の Mn 及び Ni を含

込み、反応温度：200℃、圧力：1.5 kg/cm² G、空気出口流量：2.0 l/min、メタノールおよび PX の混合液（容量比 4 : 1）供給速度：100 ml/hr、反応時間：4 hr とした。その結果を表-4 に示した。

表 - 4

実験番号	Mn : Ni 重量比	PXを基準に した有効 生成物収率 (%)	メタノールを基準に した有効 生成物収率 (%)	DMT生成 速度 (mmol/hr)
D-1 (比較例)	0:100	68.5	38.9	218
D-2 (実施例)	0.3:99.7	70.1	40.6	22.5
D-3 (-)	0.7:99.3	71.4	41.7	22.8
D-4 (-)	5:95	76.2	49.0	26.2
D-5 (-)	10:90	80.8	55.5	30.9
D-6 (-)	25:75	87.2	67.5	42.2
D-7 (-)	50:50	91.9	74.2	50.0
D-8 (-)	75:25	83.2	63.6	47.0
D-9 (-)	98:2	75.4	42.3	42.0
D-10 (-)	99.5:0.5	75.3	40.6	41.9
D-11 (比較例)	100:0	75.1	39.7	41.8

特開 昭50-49246(8)

む酢酸マンガンを及ビニッケルであり（触媒の合計濃度は 488 ppm となる）、反応温度：180℃、圧力：1.0 kg/cm² G、空気出口流量：1.5 l/min、メタノールおよび PX の混合液（容量比 4 : 1）供給速度：50 ml/hr、反応時間：4 hr とした。その結果を表-3 に示した。

表 - 3

実験番号	触媒添加量		PXを基準に した有効生成 物収率(%)	メタノールを基準に した有効生成 物収率(%)	DMT 生成速度 (mmol/hr)
	Mn (mgr)	Ni (mgr)			
C-1 (実施例)	50	50	88.6	67.7	28.3

実施例 D

実施例 A の場合と同じオートクレープを用いて、同様な操作により実験を行なった。但し仕込みは PX 200 g, PT 15 g とし、Mn および Ni の全量としての合計濃度が 550 ppm となる様に下記表-4 に示す割合で酢酸マンガンを及ビ酢酸ニッケルを仕

上記表中 (D-6) 及び (D-8) のデータは、それぞれ前記実施例 B 中の (B-2) 及び (B-4) のデータを転用した。

実施例 E

実施例 A の場合と同じオートクレープを用いて同様な操作により実験を行なった。但し、仕込みは PX 200 g, PT 15 g とし、Mn と Ni の重量比と各々金属に換算して 1 : 1 とし、Mn および Ni の合計濃度が下記表-5 に示した濃度になるように酢酸マンガンを及ビ酢酸ニッケルを仕込み、反応温度：200℃、圧力：1.5 kg/cm² G、空気出口流量：2.0 l/min、メタノールおよび PX の混合液（容量比 4 : 1）供給速度：100 ml/hr、反応時間：4 hr とした。その結果を表-5 に示した。

表 - 5

実験番号	Mn+Ni 触媒 (ppm)	PXを基準に した有効生成 物収率(%)	メタノールを基 準にした有効 生成物収率(%)	DMT生成速度 (mmol/hr)
E-1(実施例)	100	71.8	56.3	30.1
E-2()	550	91.1	73.9	49.5
E-3()	1500	93.9	63.3	33.6
E-4()	5000	76.0	46.8	18.0

実施例 F

実施例 A の場合と同じオートクレープを用いて、同様の操作により下記表-6に示す反応温度、反応圧力、メタノール及び PX の混合液（容量比 4 : 1）供給速度及び出口側の空気流量の条件下で実験を行なった。但し仕込みは PX 200 g, PTA 5 g であり、触媒としては酢酸マンガン及び酢酸ニッケルを Mn および Ni の重量比 1 : 1, 合計濃度 550 ppm とする様に仕込んだ。反応時間は 4 hr とした。その結果を表-6に示した。

表 - 6

実験番号	温度 (°C)	圧力 (kg/cmG)	メタノール+PX 供給速度 (ml/hr)	出口空気 流量 (ℓ/min)	PXを基準に した有効生成 物収率(%)	メタノールを基準に した有効生成物収率(%)	DMT 生成速度 (mmol/hr)
F-1 (比較例)	120	30	50	15	満足に反応しなかった。		
F-2 (実施例)	140	35	50	15	93.5	25.0	0.3
F-3 ()	160	60	50	15	92.2	46.9	15
F-4 ()	180	10	50	15	90.8	66.4	28.3
F-5 ()	200	15	100	2.0	90.9	74.0	48.6
F-6 ()	220	20	100	2.0	90.1	72.9	66.0
F-7 ()	250	30	100	2.0	83.3	68.1	79.0
F-8 ()	275	35	100	2.0	75.3	60.8	80.8

実施例 G

実施例 A の場合と同じオートクレープを用いて、同様の操作により実験を行なった。但し仕込みはトルエン 200 g, 安息香酸 5 g とし、酢酸マンガンおよび酢酸ニッケルを各々下記表-7に示す量仕込み、反応温度：200°C, 圧力：1.5 kg/cmG, 空気出口流量：2.0 ℓ/min, メタノールおよびトルエン（容量比 4 対 1）供給速度：100 ml/hr, 反応時間：4 hr とした。

なお、表-7に示したトルエンを基準にした有効生成物収率及びメタノールを基準にした有効生成物収率は下記式に従って算出した値である。

トルエンを基準にした有効生成物収率

$$= \frac{\text{ベンジルアルコール (mmole)} + \text{ベンズアルデヒド (mmole)} + \text{安息香酸 (mmole)} + \text{安息香酸メチル (mmole)} + \text{ベンジルベンゾエート} \times 2 \text{ (mmole)}}{\text{トルエン消費量 (mmole)}} \times 100$$

メタノールを基準にした安息香酸メチル収率

$$= \frac{\text{安息香酸メチル生成量 (mmole)}}{\text{メタノール消費量 (mmole)}} \times 100$$

また、反応混合物中の安息香酸メチル量 (mmole) を反応時間で割り安息香酸メチルの生成速度を求めた。結果を表-7に示した。

表 - 7

実験 番号	触媒の種類	金属重量比	全触媒濃度 (ppm)	トルエンを 基準とした有効 生成物収率(%)	メタノールを 基準とした安息 香酸メチル収率 (%)	安息香酸メチ ル生成速度 (mmole/hr)
G-1	酢酸マンガン (50%) 酢酸ニッケル	Mn:Ni=50:50	550	90.3	71.1	192.8

以上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.